

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-198078

(43)Date of publication of application : 31.07.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/113  
G03G 9/087  
G03G 9/10  
G03G 15/08

(21)Application number : 09-000495

(22)Date of filing : 07.01.1997

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(72)Inventor : MIZUTANI NORIYUKI  
TAKAHASHI SAKON  
TAKAGI SHINPEI  
IGARASHI JUN

## (54) ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER, ITS PRODUCTION AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably impart the optimum electrostatic chargeability to a toner by forming a resin coating layer contg. fine resin particles and electrically conductive fine particles dispersed in a specified matrix resin on the surface of each core particle.

SOLUTION: This electrostatic latent image developer is a two-component developer consisting of a toner and a carrier with a resin coating layer on each core particle. The coating layer contains fine resin particles and electrically conductive fine particles dispersed in a matrix resin contg. the same resin component as a component forming the bonding resin of the toner by  $\geq 10\%$ . When the toner sticks to the surface of the carrier, it sticks to the matrix resin in the surface of the resin coating layer rather than to the fine resin particles and the electrically conductive fine particles because of greater affinity for the matrix resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-198078

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I		
G 0 3 G	9/113	G 0 3 G	9/10	3 5 1
	9/087		15/08	5 0 7 L
	9/10		9/08	3 2 1
15/08	5 0 7		9/10	3 6 1
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平9-495

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月7日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 水谷 則之

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 高橋 左近

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 高木 慎平

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像剤及びその製造方法、画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 キャリア表面のトナースペントの影響を抑制し、トナーに対して安定に最適な帯電性を付与する能力を有し、かつその能力を長期にわたって維持することが可能な静電潜像現像剤及びその製造方法、並びに画像形成方法を提供しようとするものである。

【解決手段】 トナー及び核体粒子上に樹脂被覆層を有すキャリアからなる二成分現像剤であって、前記被覆層のマトリックス樹脂に樹脂微粒子及び導電性微粒子を分散せしめてなり、かつ、該マトリックス樹脂が前記トナーの結着樹脂を構成する樹脂成分と同じものを10%以上含有する静電潜像現像剤及びその製造方法、並びに、該現像剤を用いた画像形成方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー及び核体粒子上に樹脂被覆層を有するキャリアからなる二成分現像剤において、前記被覆層のマトリックス樹脂に樹脂微粒子及び導電性微粒子を分散せしめてなり、かつ、該マトリックス樹脂が前記トナーの結着樹脂を構成する樹脂成分と同じものを10%以上含有することを特徴とする静電潜像現像剤。

【請求項2】 請求項1記載の静電潜像現像剤を製造する方法において、前記マトリックス樹脂、該樹脂を溶解する溶剤、該溶剤に対して不溶性の樹脂微粒子及び導電性微粒子を混合して、前記微粒子を分散する被覆層形成用原料溶液を調製し、前記核体粒子表面に該原料溶液を塗布した後、前記溶剤を除去して樹脂被覆層を形成してキャリアを作製し、該キャリアと前記トナーを混合することを特徴とする静電潜像現像剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法により静電潜像を現像するために使用される静電潜像現像剤及びその製造方法、並びに画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法においては、感光体や静電記録体上に種々の手段を用いて静電潜像を形成し、この静電潜像にトナーと呼ばれる検電性微粒子を付着させて、静電潜像を現像する方法が一般的に採用されている。この現像では、キャリアと呼ばれる担体粒子をトナー粒子と混合して、両者を相互に摩擦帯電させ、トナーに適当量の正又は負の電荷を付与している。

【0003】キャリアは、一般に表面に被覆層を有する被膜キャリアと、表面に被覆層を有しない非被膜キャリアとに大別されるが、現像剤寿命等を考慮した場合には、被膜キャリアの方が優れていることから、種々のタイプの被膜キャリアが開発され、かつ実用化されている。被膜キャリアに要求される特性は種々あるが、トナーに適切な帯電性（電荷量や電荷分布）を安定して付与することや、その適切且つ安定な帯電性を長期にわたって維持することが求められる。そのためには、キャリアが好適な電氣的性質を有し、かつ湿度や温度等の環境変化に対する耐性、耐衝撃性、耐摩擦性が高く長期的に帯電性付与能等が変化しないことが重要であり、種々の被膜キャリアが提案されている。

【0004】二成分現像剤を用いる磁気ブラシ法には、現像剤の帯電劣化による画像濃度の低下やムラ、著しい背景部汚れの発生、画像へのキャリア付着による画像の荒れの発生等の問題がある。現像剤の帯電劣化は、キャリア被覆層へのトナー成分の固着、又は、被覆層のはがれ等により発生し易い。これらは、現像機内でキャリアとトナーが接触し、互いに擦れ合い、摩擦帯電し、搬送される際のストレスにより生じる。

【0005】特に、キャリア被覆層へのトナー成分の固着は、トナーの摩擦帯電機能とあいまって、キャリア表面がトナーによって汚染（スベント）されてゆき、所望の帯電性が得られなくなる。そのため、現像剤の長寿命化のためには、スベントの完全な防止又はスベントの影響を受けないキャリア構造、並びに材料選定などが求められている。

【0006】このようなスベントを防止する方法としては、シリコン樹脂やフッ素系樹脂を使用することが提案されている（特開昭60-186844号公報、特開昭64-13560号公報）。しかし、これらのキャリアを長期に使用すると、キャリア表面の被膜が磨耗してゆき、やがてシリコン樹脂、フッ素系樹脂が失われて、所望の帯電性が得られなくなると同時に、スベントの防止機能が働かなくなる。また、キャリア核体粒子の露出部分が広がると、核体粒子部分へのトナー成分の固着が生じ、帯電劣化が生じる。それ故、スベントの影響を受けないようなキャリアの構造及び被覆層材料の改善が期待されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記の欠点を解消し、キャリア表面のトナースベントの影響を抑制し、トナーに対して最適な帯電性を安定的に付与する能力を有し、かつその能力を長期にわたって維持することが可能な静電潜像現像剤及びその製造方法、並びに画像形成方法を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、次の構成を採用することにより、上記の課題の解決に成功した。

(1) トナー及び核体粒子上に樹脂被覆層を有するキャリアからなる二成分現像剤において、前記被覆層のマトリックス樹脂に樹脂微粒子及び導電性微粒子を分散せしめてなり、かつ、該マトリックス樹脂が前記トナーの結着樹脂を構成する樹脂成分と同じものを10%以上含有することを特徴とする静電潜像現像剤。

【0009】(2) 前記マトリックス樹脂とトナー結着樹脂との共通する樹脂成分として、線状ポリエステル樹脂を用いたことを特徴とする上記(1)に記載の静電潜像現像剤。

(3) 前記マトリックス樹脂として、臨界面張力が30 dyn/cm以下のフッ素樹脂又はシリコン樹脂を含有することを特徴とする上記(1)又は(2)記載の静電潜像現像剤。

【0010】(4) 前記樹脂微粒子を帯電制御用に用いたことを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか1つに記載の静電潜像現像剤。

(5) 前記樹脂微粒子を架橋樹脂で構成することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれか1つに記載の静電潜像現像剤。

(6) 前記架橋樹脂として、熱硬化性樹脂を用いたことを

特徴とする上記(5)記載の静電潜像現像剤。

(7) 前記架橋樹脂として、電子供与性を有する窒素原子を含む樹脂を用いたことを特徴とする上記(4)～(6)のいずれか1つに記載の静電潜像現像剤。

(8) 前記樹脂微粒子の平均粒径を0.1～2μmの範囲にすることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれか1つに記載の静電潜像現像剤。

【0011】(9) 上記(1)～(8)のいずれか1つに記載の静電潜像現像剤の製造方法において、前記マトリックス樹脂、該樹脂を溶解する溶剤、該溶剤に対して不溶性の樹脂微粒子及び導電性微粒子を混合して、前記微粒子を分散する被覆層形成用原料溶液を調製し、前記核体粒子表面に該原料溶液を塗布した後、前記溶剤を除去して樹脂被覆層を形成してキャリアを作製し、該キャリアと前記トナーを混合することを特徴とする静電潜像現像剤の製造方法。

【0012】(10)現像剤担持体上の現像剤層を用いて静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成方法において、上記(1)～(8)のいずれか1つに記載の静電潜像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、実施の形態によって、より詳細に説明する。本発明の静電潜像現像剤用キャリアは、マトリックス樹脂中に樹脂微粒子及び導電性微粒子を分散含有する樹脂被覆層を核体粒子表面に形成してなり、該マトリックス樹脂が前記トナーの結着樹脂を構成する樹脂成分と同じものを10%以上含有させたことを特徴とするものである。

【0014】このマトリックス樹脂とトナー結着樹脂との間に共通する樹脂成分を存在させることにより、トナーがキャリア表面に付着する場合においても、樹脂被覆層の表面にあるマトリックス樹脂、樹脂微粒子及び導電性微粒子の中で、トナーはマトリックス樹脂に対して特に親和性を有するため、樹脂微粒子や導電性微粒子よりもマトリックス樹脂に付着する。その結果、トナーが樹脂被覆層表面の樹脂微粒子及び導電性微粒子を覆い隠すことがなく、樹脂微粒子及び導電性微粒子の機能を長期にわたり保持できるので、帯電付与能力、機械的な強度、耐スベント性等のキャリアの特性を低下させず、長期の使用を可能にした。

【0015】本発明の樹脂被覆層は、単一又は複数種のマトリックス樹脂と樹脂微粒子という構造の異なるものを構成要素とするので、それらの材料とその組み合わせを適切に選定することにより、安定な帯電性付与能、機械的な強度、耐スベント性などの各特性を向上させることが可能となる。例えば、樹脂微粒子によって、安定な帯電性付与能と機械的な強度とを向上させ、該トナーと同等なマトリックス樹脂を含有させることにより、トナーすベント時の帯電能力の低下を無くすることができる。また、導電性微粒子の選択により、キャリアの電気的な

特性を容易に制御することも可能である。

【0016】本発明の製造方法によれば、樹脂微粒子及び導電性微粒子をマトリックス樹脂中に均一に分散させることができ、トナーへの帯電性付与能や耐スベント機能を安定的に発揮するさせることができる。また、この均一分散によって、被膜層が長時間使用されて該層の表面から磨耗していても、未使用時と同様な表面組成を保つことができ、上記安定な帯電性付与能、安定な耐スベント性、電気的な特性を維持することができる。

10 【0017】本発明で使用するキャリア被覆樹脂のマトリックス樹脂は、トナーの結着樹脂に用いられている樹脂をそのまま用いることができる。また、樹脂組成が同じであれば、分子量、分子量分布、ガラス転移温度等が異なっても使用することができる。

【0018】本発明において、マトリックス樹脂及びトナー結着樹脂に共通して用いることのできる樹脂としては、例えば、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトンなどの単独重合体又は共重合体を例示することができる。

40 【0019】代表的な樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができ、さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックス類を挙げることができる。その中でも、線状ポリエステル樹脂が好適である。

50 【0020】本発明のマトリックス樹脂は、上記のトナー結着樹脂と共通する樹脂成分単体でも用いることができるが、複数の樹脂を混合し使用することもできる。混合使用においては、上記の共通する樹脂成分を10%以上含有させることにより、上記のキャリアの特性を維持することができる。10%未満では、トナーすベントが発生するときに、トナーをマトリックス樹脂に優先的に付着させることができず、樹脂被覆層表面の樹脂微粒子及び導電性微粒子をトナーが覆うため、それらの微粒子の機能が低下し、キャリアの特性の低下をもたらすこと

になる。なお、好ましくは上記の共通する樹脂成分を30%以上含有させることがよい。

【0021】本発明のマトリックス樹脂に混合使用できる樹脂は、キャリアの被覆層に用いられる樹脂から1種ないし2種以上選択して使用することができる。具体的には、ポリオレフィン系樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン）；ポリビニル及びポリビニリデン系樹脂（例えばポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトン）；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；スチレン-アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂又はその変性品；フッ素樹脂（例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン）；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；フェノール樹脂；アミノ樹脂（例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂）；エポキシ樹脂などが挙げられる。特に、スペント防止に効果がある臨界面張力で30dyn/cm以下を示すフッ素系樹脂及び又はシリコン樹脂が好適である。

【0022】本発明の静電潜像現像用キャリアでは、被覆層のマトリックス樹脂に樹脂微粒子を分散含有させることにより、キャリアに優れた特性を付与することが可能になった。トナー結着樹脂で被覆層を形成したキャリアは、トナー及びキャリアの表面が同一の樹脂になるため、摩擦帯電が行いにくく、トナー追加時及び長期使用時に帯電の低下、逆極性トナーが発生しやすい。これに対し、本発明では樹脂微粒子を含有させることにより、樹脂微粒子とトナー結着樹脂との摩擦により、トナーへの適切な帯電付与が可能になる。また、樹脂微粒子の量及び種類による帯電量の調整も容易に行うことができる。

【0023】本発明の樹脂微粒子に用いる樹脂は、複数の機能をバランス良く達成する観点からマトリックス樹脂と異なる種類であることが好ましい。キャリアに帯電性能を付与するために樹脂微粒子に用いるときには、電子供与性を有する窒素原子を含む樹脂を用いることが好ましく、具体的には、ユリア樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等を挙げることができる。

【0024】また、被覆層に強度を付与して耐久性を向上させるために架橋樹脂の微粒子に用いることができ、具体的には、不飽和ポリエステル樹脂、架橋アクリル樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等を挙げることができる。さらに、被覆層に強度を付与して耐久性を向上させるために、熱硬化性樹脂の微粒子に用いることができ、具体的には、フェノール樹脂、メラミン樹脂、

ベンゾグアナミン樹脂、シリコン樹脂等を挙げることができる。さらにまた、樹脂微粒子は、マトリックス樹脂を溶解する溶剤溶液と相分離しない樹脂として、例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、シリコン樹脂等を用いることにより、被覆層中に均一に樹脂微粒子を分散させることができる。

【0025】本発明の樹脂微粒子は、マトリックス樹脂中に均一に分散し、被覆層の厚み方向、キャリア表面の接線方向にもできるだけ均等に存在させることが好ましい。また、被覆層のマトリックス樹脂も同様に均一であることが好ましい。また、複数種のマトリックス樹脂を用いる場合、マトリックス樹脂同士の相溶性は問わないが、より均一にするため、お互いに相溶性を有する方が望ましい。このように、被覆層を均質にすることにより、キャリア全体で帯電付与能及び耐スペント機能を安定して同じように発揮させることができる。しかも、樹脂被覆層が長時間の使用によって、その表面から磨耗していても、未使用時と同様な表面組成を常に保つことができるので、上記の機能を長期間にわたって維持することが可能である。

【0026】本発明において、樹脂微粒子をマトリックス樹脂中に均一に分散させるためには、核体粒子表面に塗布する樹脂原料溶液を均質にする必要があり、マトリックス樹脂の溶剤溶液中に樹脂微粒子を均一に分散できるように、該溶媒溶液に対して樹脂微粒子が相分離を起こすことがないようにする必要がある。特に、樹脂微粒子は一次粒子径で均一に分散させることが好ましい。

【0027】本発明の樹脂微粒子は、熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子のいずれも用いることができるが、それが担う機能に応じて、以下に示す樹脂から適宜選択することができる。なお、樹脂微粒子は、トナーに負帯電性を付与するためには、その構成成分として、電子供与性を有する窒素原子を含むことが好ましい。

【0028】熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン）；ポリビニル及びポリビニリデン系樹脂（例えばポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトン）；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；スチレン-アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂又はその変性品；フッ素樹脂（例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン）；ポリエステル；ポリカーボネート等が挙げられる。

【0029】熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂；アミノ樹脂（例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂）；エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0030】本発明において、樹脂微粒子でキャリアの機械的な強度を向上させるためには、比較的硬度を上げやすい熱硬化性樹脂粒子を用いることが好ましい。特に、架橋した樹脂粒子が好ましい。例えば、以下の方法で作製することができる。即ち、サスペンション重合、乳化重合、懸濁重合などの重合方法を利用して粒状樹脂を製造する方法、モノマー又はオリゴマーを貧溶媒中に分散して、架橋反応を行いつつ、表面張力により粒状化する方法、低分子成分と架橋剤とを熔融混練などにより、混合反応させた後、風力、機械力により、所定の粒10度に粉砕する方法などが挙げられる。

【0031】樹脂微粒子の平均粒径は、0.1~2 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは0.2~1 $\mu\text{m}$ である。0.1 $\mu\text{m}$ より小さいと被覆層での分散が非常に悪くなり、また、2 $\mu\text{m}$ より大きいと被覆層からの脱落が生じ易く、本来の機能を発揮できなくなる。また、樹脂被覆層の平均厚みを1とした場合、樹脂微粒子の平均粒径は、通常、1以下、好ましくは0.8以下、より好ましくは、0.5以下が適当である。その理由は樹脂微粒子の分散が均一となりやすいからである。樹脂微粒子の全量は、樹脂被覆層中に、通常1~50容量%、好ましくは5~30容量%、より好ましくは5~20容量%とする。20

【0032】本発明において、樹脂被覆層中に混在させる導電性微粒子は、導電性を調整するために利用される。一般に、キャリアは樹脂被膜にともなって絶縁化され、現像時に現像電極として働きにくくなる。特に、黒ベタ部でエッジ効果が出るなど、ソリッドの再現性に問題があったが、本発明では、導電性微粒子の配合によりソリッド再現性を改善することができた。30

【0033】導電性微粒子自身の導電性は、 $10^{10}\Omega\text{cm}$ 以下が好ましく、 $10^9\Omega\text{cm}$ 以下がより好ましい。そのような範囲の導電性を持つ微粒子から、マトリックス樹脂の種類等に応じて適宜選択すればよい。

【0034】導電性微粒子の具体例としては、金、銀、銅のような金属や；カーボンブラック；酸化チタン、酸化亜鉛のような半導電性酸化物；酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウムなどの微粒子表面を酸化スズやカーボンブラック、金属で覆ったもの等が挙げられる。製造安定性、コスト、導電性の良さからカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックの種類は制限されず、公知のものを使用できるが、特に、製造安定性のよいDBP（ジブチルфтаレート）吸油量が50~300ml/100gの範囲のカーボンブラックが適している。なお、導電性微粒子の平均粒径は0.1 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、分散のためには一次平均粒子径が10~50nmの範囲が好ましく、20~50nmの範囲がより好ましい。10nmを下回ると、一次分散が困難となりやすい。40

【0035】本発明のキャリアで用いる核体粒子は特に50

制限されないが、例えば、鉄、銅、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスビーズ等を挙げることができる。特に、磁気ブラシ法を用いる観点からは、磁性キャリアであることが望ましい。キャリア核体粒子の平均粒径は、10~150 $\mu\text{m}$ 、好ましくは30~100 $\mu\text{m}$ の範囲のものが用いられる。また、本発明の核体粒子には、磁性粉を樹脂に分散した粒子を用いることも可能である。その際の磁性粉としては、平均粒径0.1~1.0 $\mu\text{m}$ の範囲のものが用いられ、材料はマグネタイト、 $\gamma$ -ヘマタイト、ニッケル、マンガン、鉄等を用いることができる。なお、核体粒子の平均粒径は50~200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは60~150 $\mu\text{m}$ の範囲である。樹脂としては、前記のキャリアのマトリックス樹脂を用いることができる。

【0036】上記樹脂被覆層を、キャリアの核体粒子表面に形成する代表的な方法としては、溶剤中に、マトリックス樹脂溶液、樹脂微粒子、導電性微粒子を含む樹脂被覆層形成用原料溶液を用いる方法がある。例えば、キャリア核体粒子を、前記原料溶液中に浸漬する浸漬法、原料溶液をキャリア核体粒子の表面に噴霧するスプレー法、キャリア核体粒子を流動エアにより浮遊させた状態で原料溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア核体粒子と原料溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法などを挙げることができるが、本発明では、ニーダーコーター法が特に好ましく用いられる。

【0037】被覆層形成用原料溶液に使用する溶剤は、マトリックス樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類が使用できる。

【0038】樹脂微粒子は、原料溶液中で微粒子の形状を保持していることが好ましい。そのため、マトリックス樹脂を溶解する溶剤に実質的に溶けない溶剤不溶性樹脂で構成することが好ましい。これによって、被覆層形成用原料溶液を十分に攪拌して用いるだけで、樹脂微粒子は樹脂被覆層中で凝集せず、一次粒子の形態を保持することができる。このようにして形成される樹脂被覆層の平均膜厚は、通常0.1~10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.2~3 $\mu\text{m}$ の範囲が適当である。

【0039】本発明の静電潜像現像用トナーの構成成分である結着樹脂及び着色剤は、特にその種類が限定されるものではない。結着樹脂は、上記の【0017】及び【0018】に記載した樹脂を単独で使用してもよいし、複数混合して使用してもよい。その中でも、線状ポリエステル樹脂が有効である。例えば、ビスフェノールAと多価芳香族カルボン酸とを主単量体成分とする重縮合物よりなる線状ポリエステル樹脂が好ましく用いられ

る。また、結着樹脂の物性としては、軟化点が90～150℃、ガラス転移点が50～70℃、数平均分子量が2000～6000、重量平均分子量が8000～150000、酸価が5～30、水酸基価が5～40の範囲の値を示す樹脂が特に好適である。

【0040】着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン・オキサレー

ト、ランブブラック、ローズベンガル、C. I. ビグメ\*

【キャリアAの作製】

フェライト粒子 (平均粒径=50μm)	100重量部
トルエン	14重量部
スチレンメタクリレート共重合体	1.5重量部
(共重合比6/4、重量平均分子量:7万、臨界面張力35dyn/cm)	
カーボンブラック	0.12重量部
(キャボット社製、VXC-72、DBP吸油量174ml/100g)	
架橋メラミン樹脂粒子	0.3重量部
(平均粒径=0.3μm、日本触媒社製、エポスターS、トルエン不溶)	

【0042】スチレンメタクリレート共重合体をトルエンで希釈してカーボンブラック及び架橋メラミン樹脂粒子を添加し、サンドミルで分散した後、10分間スターラーで分散し、被覆層形成用原料溶液を調製した。次いで、この原料溶液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダ※

※ーに入れ、60℃に加熱して30分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、樹脂被覆層を形成してキャリアを得た。得られたキャリアの樹脂被覆層の平均厚みは、0.7μmであった。

【0043】

【キャリアBの作製】

フェライト粒子 (平均粒径=50μm)	100重量部
トルエン	14重量部
スチレンメタクリレート共重合体	1.0重量部
(共重合比6/4、重量平均分子量:7万、臨界面張力35dyn/cm)	
線状ポリエステル樹脂	0.5重量部
(テレフタル酸/ビスフェノールAエチレンオキサライド付加物/シクロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステル; Tg=62℃, Mn=4000, Mw=35000、酸価=12、水酸価=25)	
カーボンブラック	0.12重量部
(キャボット社製、VXC-72、DBP吸油量174ml/100g)	
架橋メラミン樹脂粒子	0.3重量部
(平均粒径=0.3μm、日本触媒社製、エポスターS、トルエン不溶)	

【0044】スチレンメタクリレート共重合体及び線状ポリエステル樹脂をトルエンで希釈してカーボンブラック及び架橋メラミン樹脂粒子を添加し、サンドミルで分散した後、10分間ホモキサーで分散し、被覆層形成用原料溶液を調製した。次いで、この原料溶液とフェラ★

★イト粒子を真空脱気型ニーダーに入れ、60℃に加熱して30分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、樹脂被覆層を形成してキャリアを得た。得られたキャリアの樹脂被覆層の平均厚みは、0.6μmであった。

【0045】

【キャリアCの作製】

フェライト粒子 (平均粒径=50μm)	100重量部
トルエン	14重量部
スチレンメタクリレート共重合体	1.5重量部
(共重合比6/4、重量平均分子量:7万、臨界面張力35dyn/cm)	
カーボンブラック	0.12重量部
(キャボット社製、VXC-72、DBP吸油量174ml/100g)	

\*ント・レッド48:1、C. I. ビグメント・レッド122、C. I. ビグメント・レッド57:1、C. I. ビグメント・イエロー97、C. I. ビグメント・イエロー12、C. I. ビグメント・ブルー15:1、C. I. ビグメント・ブルー15:3などを代表的なものとして例示することができる。そして、トナー粒子には、所望により公知の帯電制御剤、定着助剤等の添加剤を含有させてもよい。

【0041】

【実施例】

【0046】スチレンメタクリレート共重合体をトルエンで希釈してカーボンブラックを添加し、サンドミルで分散した後、10分間ホモキサーで分散し、被覆層形成用原料溶液を調製した。次いで、この原料溶液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーに入れ、60℃に加熱\*

〔黒トナーAの作製〕

スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体

100重量部

(共重合比6/4、重量平均分子量12万、臨界面張力35dyn/cm)

カーボンブラック(キャボット社製、モーガール)

6重量部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、体積粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=9\mu\text{m}$ の黒トナー粒子を得た。この黒トナー粒子にシリカ(日本アエロジル社製、R972)0.4重量部をヘンシェルミキサーで添加して黒トナーAを得た。

【0048】(現像剤の調製)キャリアA~Cをそれぞれ100重量部、上記の黒トナーAを6重量部混合して3種類の現像剤を調製し、これらを現像剤1~3とする(現像剤3は樹脂微粒子を含有しないので比較例である)。

【0049】(画像形成及びその評価)これらの現像剤を電子写真複写機(富士ゼロックス社製、A-Color 630)に適用して中温中湿(22℃、55%RH)の環境下で1万枚のコピーテストを行った。その結果を表1に示す。なお、表1の帯電量はCSG(チャージ・スペクトログラフ法)の画像解析による値である。カブリはコピーの目視による観察結果であり、判定基準は次のとおりである。

10※G0:カブリなし。

G1:目視では確認できないが拡大すると僅かにカブリが認められる。

G2:目視で若干カブリが認められる。

G3:目視で多少のカブリが認められるが画像上問題にならない。

G4:目視でガブリが認められる。

G5:カブリが目立つ。

【0050】表1から明らかなように、実施例に相当する現像剤1、2では、総じて画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られた。帯電量の初期と3000枚後、10000枚複写後の帯電量の変化も少なく、帯電付与能力の劣化はほとんど見られなかった。しかし、比較例に相当する現像剤3では徐々に帯電量が低下して、地カブリもでるようになり、機内トナー汚れもみられた。

【0051】

【表1】

※

	初 期		3000枚複写後		10000枚複写後	
	帯電量	カブリ	帯電量	カブリ	帯電量	カブリ
現像剤1	7.6	G0	7.3	G0	7.4	G1
現像剤2	7.0	G0	6.5	G1	6.4	G3
現像剤3	6.5	G1	4.8	G4	3.2	G5

(注)帯電量は帯電量ゼロからの距離(mm)。

【0052】

〔黒トナーBの調製〕

線状ポリエステル樹脂

100重量部

(テレフタル酸/ビスフェノールA エチレンオキサイド付加物/シクロヘキサジメタノールから得た線状ポリエステル;  $T_g=62^\circ\text{C}$ 、 $M_n=4000$ 、 $M_w=35,000$ 、酸価=12、水酸価=25)

カーボンブラック(キャボット社製、モーガール)

6重量部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、体積粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、 $d_{50}=9\mu\text{m}$ の黒トナー粒子を得た。この黒トナー粒子にシリカ(日本アエロジル社製、R972)0.4重量部をヘンシェルミキサーで添加して黒トナーBを得た。

【0053】(現像剤の調製)キャリアA~Cをそれぞれ

れ100重量部、上記の黒トナーBを6重量部混合して3種類の現像剤を調製し、現像剤4~6とする(現像剤4はマトリックス樹脂とトナー結着樹脂が共通する樹脂成分を含有していないため、また、現像剤6は樹脂微粒子を含有していないため、いずれも比較例である)。

【0054】(画像形成及びその評価)これらの現像剤を電子写真複写機(富士ゼロックス社製、A-Color



r 630) に適用して中温中湿 (22℃、55%RH) の環境下で1万枚のコピーテストを行った。その結果を表2に示す。表2から明らかなように、実施例の現像剤5では総じて画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られた。これに対して、比較例の現像剤6では帯電量付与能力の低下が観測された。また、複写テスト後\*

\*のキャリアを走査型電子顕微鏡で観察したところ、比較例4のキャリアは、表面にトナースペントと見られるものが付着していた。これにより、帯電量が低下したものと考えられる。

【0055】

【表2】

	初 期		3000枚複写後		10000枚複写後	
	帯電量	カブリ	帯電量	カブリ	帯電量	カブリ
現像剤4	6.6	G 0	6.0	G 3	5.5	G 4
現像剤5	6.7	G 0	6.3	G 0	6.4	G 1
現像剤6	6.6	G 1	4.3	G 5	3.5	G 5
現像剤7	6.8	G 0	6.1	G 1	6.1	G 2

(注) 帯電量は帯電量ゼロからの距離 (mm)。

【0056】なお、キャリアBにおける組成で、ポリエステル樹脂の量を0.1重量部とした以外は同様に作成して、キャリアDを得た。トナーBと組み合わせて現像剤7を得て、上記と同様に複写テストを行ったところ、1万枚複写後に若干カブリが見られたが、画像上全く問題にならないものであった。。

※【0057】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、キャリア表面のトナースペントの影響を抑制し、トナーに対して安定に最適な帯電性を付与する能力を有し、かつその能力を長期にわたって維持することが可能な静電潜像現像剤を提供することが可能になった。

フロントページの続き

(72)発明者 五十嵐 潤  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内